

**(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/030289 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷:** H01M 8/10,
C08J 5/22, B01D 71/80

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03736

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 2002 (27.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 49 716.4 28. September 2001 (28.09.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V.** [DE/DE]; Hohe Str. 6, 01069 Dresden (DE). **GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GESSTHACHT GMBH** [DE/DE]; 21502 Geesthacht (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **LEHMANN, Dieter** [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, 01640 Coswig (DE). **MEIER-HAACk, Jochen** [DE/DE]; Hosterwitzer Str. 22, 01259 Dresden (DE). **VOGEL, Claus** [DE/DE];

Vierbeeteweg 5, 01189 Dresden (DE). **TAEGER, Antje** [DE/DE]; George-Bähr-Str. 14, 01069 Dresden (DE). **PEREIRA NUNES, Suzana** [BE/DE]; Bellevueberg 34, 21502 Geesthacht (DE). **PAUL, Dieter** [DE/DE]; Wolfswerder 25, 14532 Kleinmachnow (DE). **PEINEMANN, Klaus-Viktor** [DE/DE]; Bellevueberg 34, 21502 Geesthacht (DE). **JAKOBY, Kai** [DE/DE]; Alteburger Str. 219a, 50968 Köln (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; PF 27 01 75, Bierenerstr. 15, 01172 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MEMBRANE FOR FUEL CELLS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYMERE BRENNSTOFFZELLEN-MEMBRAN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemistry and to membranes, such as applied for example in direct methanol fuel cells. The aim of the present invention is to provide membranes having a substantially improved methanol retention capacity. Said aim is achieved by a polymer membrane for fuel cells, whereby the separating layer(s) comprises at least diblock- and/or multi-block-copolymers having the general segment structures A-(B-A)_k and/or B-(A-B)_l and/or (A-B)_m with k ≥ 1 and l ≥ 1 and m ≥ 1, whereby the block segment (A) comprises an oligomer segment, non-conducting to electrons and non-conducting to protons and the block segment (B) comprises an oligomer segment, conducting protons and non-conducting to electrons. Said aim is also achieved by a method, whereby the starting substances are reacted to produce the block segments (A) from at least one oligomer segment, non-conducting to electrons and non-conducting to protons, as well as the block segments (B) from at least one oligomer segment, conducting protons and non-conducting to electrons.

A2

WO 03/030289

(57) Zusammenfassung: Polymere Brennstoffzellen-Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft Membranen, wie sie beispielsweise in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen können. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Membranen anzugeben, die ein wesentlich verbessertes Methanolrückhaltevermögen aufweisen. Die Aufgabe wird gelöst durch eine polymere Brennstoffzellen-Membran, bei der die trennaktive(n) Schicht(en) mindestens aus Di- und/oder Multiblockcopolymeren mit den allgemeinen Segmentstrukturen A-(B-A)_k und /oder B-(A-B)_l und/oder (A-B)_m mit $k \geq 1$ und $l \geq 1$ und $m \geq 1$ besteht, in dem das Blocksegment (A) aus einem Elektronen-nichtleitenden und Protonen-nichtleitenden Oligomersegment, und das Blocksegment (B) aus einem Protonen-leitenden und Elektronen-nichtleitenden Oligomersegment besteht. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren, bei dem zur Herstellung der Blocksegmente (A) aus mindestens einem Elektronen-nichtleitenden und Protonen-nichtleitenden Oligomersegment und bei dem zur Herstellung der Blocksegmente (B) aus mindestens einem Protonen-leitenden und Elektronen-nichtleitenden Oligomersegment die Ausgangsstoffe zur Reaktion gebracht werden.



Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Polymere Brennstoffzellen-Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete Energieerzeugung, Fahrzeugbau und Chemie und betrifft polymere Brennstoffzellen-Membranen, wie sie beispielsweise in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen können und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Eine wichtige Rolle in Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen wie z. B. den mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzellen oder den Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (engl. Direct-Methanol-Fuel Cell; DMFC) kommt den Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) zu. Die Aufgabe ist, einerseits die beiden Elektrodenräume voneinander zu trennen und die Methanoldurchlässigkeit zu minimieren sowie andererseits den Protonentransport zwischen dem Anodenraum (in dem der Wasserstoff zu Protonen bzw. Methanol zu Protonen und Kohlendioxid oxidiert wird) und dem Kathodenraum (in dem Sauerstoff reduziert wird) zu gewährleisten. Die Minimierung der Methanoldurchlässigkeit ist erforderlich, da die Reaktion von Methanol mit Sauerstoff im Kathodenraum zu einer Minderung der Leistungsfähigkeit führt.

Die Anforderungen an die PEM für den Einsatz in Brennstoffzellen sind folgende:

1. hohe chemische und elektrochemische Stabilität, insbesondere unter Betriebsbedingungen

2. hohe mechanische Stabilität während des Betriebes
3. Gewährleistung einer guten und permanenten Haftung zum Katalysator
4. extrem geringe Permeabilität für Reaktanden, um eine hohe Coulombsche Effektivität sicher zu stellen
5. hoher Elektrolyttransport (Wasser) um eine gleichmäßige Verteilung in der Membran zu gewährleisten und ein „lokales“ Austrocknen zu vermeiden
6. hohe Protonenleitfähigkeit zur Unterstützung hoher Stromdichten bei geringen Ohm'schen Widerständen
7. keine Elektronen-Leitfähigkeit durch die Membran
8. Produktkosten, die der jeweiligen Anwendung angemessen sind.

Eine Übersicht über bisher eingesetzte Polymere als Membranen in der Brennstoffzellentechnik wurde von O. Savadogo gegeben (O. Savadogo, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 1, 47 – 66 (1998)).

Auf Grund ihrer hervorragenden chemischen Stabilität und elektrischen Eigenschaften (Protonenleitfähigkeit) wurden bisher Kationaustauscher-Membranen auf der Basis von perfluorierten Kohlenwasserstoffen, die zunächst für die Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelt wurden, in Brennstoffzellen eingesetzt. Die Protonenleitfähigkeit wird durch Sulfonsäuregruppen in den Seitenketten dieser Polymere erreicht. Derartige Membranen sind unter den Handelsnamen Nafion® (DuPont), Dow®Membran (Dow Chemical), Flemion® (Asahi Glass Co., Ltd) und Aciplex® (Asahi Chemical Industry Co., Ltd) bekannt.

Ein großer Nachteil dieser Membranen ist ihr hoher Preis (ca. 800 US \$/m²). Ein weiterer Nachteil ist ihre Methanoldurchlässigkeit insbesondere bei höheren Methanolkonzentrationen, so dass die Brennstoffzellen nicht unter optimalen Bedingungen betrieben werden können. Ferner trocknen diese Membranen bei Betriebstemperaturen > 100°C aus, was zu einer Minderung der Protonenleitfähigkeit führt. Trotzdem werden diese Temperaturen z. Zt. als notwendig angesehen, um eine schnelle Desorption des CO vom Katalysator zu gewährleisten, das während der Oxidation von Methanol auch entsteht und ein Katalysatorgift darstellt.

Verstärkte Membranen auf der Basis von PTFE-Mikrofiltrationsmembranen, die mit einem perfluorierten Ionomer beschichtet wurden, sind auch bekannt (GoreSelect™, Gore and Associates; US 5,547,551). Diese Technik erlaubt die Herstellung dünnerer Membranen, was zu einer Reduzierung des Ohm'schen Widerstandes führt. Die Protonenleitfähigkeit ist jedoch geringer als die der oben genannten Nafion® oder Dow® Membranen.

Der Einsatz von α,β,β-Trifluorstyrolsulfonsäure-Copolymeren als Membranmaterialien in Brennstoffzellen wurde z. B. von Ballard beschrieben (US 5,422,411). Diese Materialien weisen im Vergleich zu den analogen, nichtfluorierten Polymeren eine deutlich höhere Oxidationsstabilität auf. In Wasserstoff-Brennstoffzellen weisen diese Membranen bessere elektrische Eigenschaften als Nafion® oder Dow® Membranen auf.

Die Propfung von fluoriertem und unfluoriertem Polystyrol auf PTFE oder anderen fluorierten Trägermaterialien und nachträglicher Sulfonierung wurde in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben (US 4,012,303; US 4,166,014; US 4,506,035; US 4,605,685). Diese Methode ergibt insbesondere bei der Verwendung von unfluoriertem Styrol Membranen mit geringerer Leitfähigkeit als Nafion® oder Dow® Membranen und Membranen mit geringer chemischer Stabilität (oxidativer Abbau).

Membranen aus Polybenzimidazol wurden beschrieben (B. Cahan, J. S. Wainright, J. Electrochem. Soc. **140**, L185 (1994); P. Staiti, M. Minutoli, S. Hocevar, J. Power Sources **90**, 231 – 235 (2000)). Diese Membranen müssen mit Phosphorsäure, Polywolframsäure oder Phosphorwolframsäure getränkt werden, um eine Protonenleitfähigkeit zu erreichen. Die Säure wird unter Salzbildung mit den Imidazolgruppen des Polymeren an die Matrix gebunden. Das Verhältnis Imidazol zu Säure liegt in der Größenordnung 1:3 bis 1:5. Bei diesen Materialien besteht jedoch die Gefahr, dass die Säure durch das während des Betriebes gebildete Wasser aus der Membran ausgetragen wird und somit die Protonenleitfähigkeit verloren geht.

Sulfonierte Polyarylethersulfon (PES, PSU) wurde als Membranmaterial für PEM beschrieben (C. Arnold, R. A. Assink, J. Membrane Sci. **38**, 71 (1988)). Sulfonierungsgrade über 29,5% führen zu wasserlöslichen Produkten.

Sulfonierungsgrade bis 29% geben Produkte, die in heißem Wasser löslich sind. Weiterhin quellen diese Materialien sehr stark, was zu schlechten mechanischen Eigenschaften führt. Vernetzte sulfonierte Polyethersulfone weisen zwar eine geringere Quellfähigkeit auf, jedoch nimmt die spezifische Leitfähigkeit im Vergleich zu den unvernetzten Produkten um den Faktor 2 ab.

In EP 0 574 791 A2 wird sulfonierte Polyetheretherketon (PEEK) als Membranmaterial für den Einsatz in Brennstoffzellen beschrieben. Hohe Sulfonierungsgrade, die für eine ausreichende Protonenleitfähigkeit notwendig sind, führen jedoch zu Materialen mit hohen Quellungsgraden und somit schlechten mechanischen Eigenschaften (Verkürzung der Lebensdauer der Membran). Bei inhomogen sulfonierte PEEK besteht die Gefahr der Versprödung durch Rekristallisierung, da PEEK selbst teilkristallin ist.

Die Verwendung von Blockcopolyimiden aus sulfonsäurehaltigen Segmenten und nichtsulfonierten Segmenten als Membranmaterial wurde in FR 96/05707 beschrieben. Diese Membranmaterialien wurden bisher nur in Wasserstoff/Sauerstoff Brennstoffzellen getestet, was eine Abschätzung der Eignung dieser Materialien in DMFC schwierig macht.

Von Kerres et al. wurden Polyanionenkomplexmembranen auf der Basis von Polybenzimidazol, Polyethylenimin, aminiertem Polysulfon oder Poly(4-vinylpyridin) (basische Polymere) und sulfonierte Polysulfon (sPSU) bzw. sulfonierte Polyetheretherketon (sPEEK) (saure Polymere) beschrieben (J. Kerres, A. Ullrich, T. Häring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel; Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3, 229 – 239 (2000)), die in Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzellen deutlich bessere elektrische Eigenschaften als Nafion®-117 aufweisen. Werden diese Membranen in DMFC bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen getestet, so zeigen sich nur geringfügige Unterschiede im elektrischen Verhalten zur Nafion®-117 Membran.

Ein wesentlicher Nachteil aller bisher bekannten polymeren Membranen für Brennstoffzellen sind die ungenügende mechanische Stabilität und/oder das ungenügende Methanolrückhaltevermögen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine polymere Brennstoffzellen-Membran anzugeben, die eine verbesserte mechanische Stabilität und/oder ein wesentlich verbessertes Methanolrückhaltevermögen aufweist.

Die Erfindung ist in den Ansprüchen angegeben. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Mit der vorliegenden Erfindung werden polymere Brennstoffzellen-Membranen bereitgestellt, die bestehende Mängel des Standes der Technik beseitigen können.

Die erfindungsgemäßen polymeren Brennstoffzellen-Membranen können aus einer oder mehreren trennaktiven Schichten bestehen. Es ist auch möglich, dass ein oder mehrere Träger vorhanden sind. Als Träger kommen Materialien zum Einsatz, die die Funktion der trennaktiven Schicht(en) zumindest nicht vollständig be- oder verhindern, vorteilhafterweise unterstützen sie die Funktion der trennaktiven Schicht(en). Dabei kann eine oder mehrere trennaktive Schicht(en) auf einen Träger aufgebracht sein, es kann die trennaktive Schicht(en) zwischen zwei Trägern angeordnet sein, es kann das Material der trennaktiven Schicht(en) auch beispielsweise in Hohlräumen, Poren eines Trägermaterials appliziert sein. Kombinationen dieser Möglichkeiten sind ebenfalls realisierbar. Der Träger soll in erster Linie die mechanische Stabilität der Membran gewährleisten und/oder erhöhen. Vorteilhafterweise ist er aus einem textilen oder porösem Material aufgebaut.

Die erfindungsgemäße trennaktive Schicht besteht aus mindestens einem Di- und/oder Multiblockcopolymer mit einem der allgemeinen Segmentstrukturen A-(B-A)_k und /oder B-(A-B)_l und/oder (A-B)_m mit $k \geq 1$ und $l \geq 1$ und $m \geq 1$. Diese Segmentstrukturen können in einem Multiblockcopolymer auch gleichzeitig nebeneinander und in unterschiedlichen Anzahlen vorliegen. Dabei können die Di- und/oder Multiblockcopolymere linear oder verzweigt ausgebildet sein.

Weiterhin bestehen erfindungsgemäß die Blocksegmente (A) und (B) jeweils aus Oligomersegmenten, wobei das Blocksegment (A) aus mindestens einem

Elektronen-nichtleitenden und Protonen-nichtleitenden Oligomersegment, und das Blocksegment (B) aus mindestens einem Protonen-leitenden und Elektronen-nichtleitenden Oligomersegment aufgebaut ist.

Als Oligomere werden nach dem Stand der Technik Verbindungen bezeichnet, die aus einer geringen Anzahl monomerer Moleküle bestehen. Man nennt sie Dimere, Trimere, Tetramere usw. (Stoeckhert, Kunststofflexikon 9. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien 1998). Dabei weisen die Oligomere vorteilhafterweise Polymerisationsgrade von 2 bis 50 auf.

Die vorhandenen Oligomere, sowohl vom Blocksegment (A) als auch von Blocksegment (B), können jeweils aus gleichen oder verschiedenen Oligomereinheiten bestehen, wobei (A) und (B) nicht die gleichen Oligomereinheiten aufweisen. Die Länge insbesondere des Blocksegmentes (B) sollte vorteilhafterweise nach einer optimalen Protonenleitfähigkeit ausgewählt werden.

In jedem Fall muss die erfindungsgemäße Membran morphologisch eine Struktur mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit aufweisen. Dies bedeutet, dass der Aufbau der Membran bezüglich der Anordnung von Trägern und trennaktiven Schichten nach diesem Kriterium zu wählen ist. Dabei wird selbstverständlich eine möglichst hohe Protonenleitfähigkeit angestrebt.

Vorteilhaft ist es, wenn die trennaktive Schicht in, im wesentlichen nicht vermischt Protonen-leitende und nicht leitende Polymerbereiche strukturiert ist.

Ausgeschlossen von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung der Membran sind Zusammensetzungen, bei denen die Blocksegmente (A) und (B) Imidstrukturen und das Blocksegment (B) direkt an einen aromatischen Diaminbaustein der aromatischen Imidstruktur gebundene Sulfonsäuregruppen aufweist.

Weiterhin ausgeschlossen von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind Zusammensetzungen, bei denen im Blocksegment (B) direkt an den Aromaten gebundene Sulfonsäuregruppen enthalten sind, die unter den jeweiligen Betriebs- bzw. Einsatzbedingungen desulfonieren. Diese Desulfonierung tritt insbesondere bei deaktivierten Aromaten, d. h. Aromaten mit stark elektronenziehenden Substituenten/Gruppen auf. Z. B. desulfonieren Sulfonsäuregruppen tragende Polyethersulfone, bei denen die Sulfonsäuregruppe direkt an dem Arylsulfonbaustein (über Sulfongruppe gekoppelte Aromaten) gebunden vorliegt, relativ leicht im

wässrigen System bzw. unter Betriebs- bzw. Einsatzbedingungen in einer Brennstoffzelle. Dagegen ist keine Desulfonierung der Sulfonsäuregruppen, die am Etherbaustein direkt gekoppelt vorliegen, festgestellt worden.

Vorteilhafterweise bestehen die oligomeren Blocksegmente (A) aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylimid und/oder Oligoarylensulfid und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylsulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligochinoxalin. Der Polymerisationsgrad der Blocksegmente (A) liegt in Bereich von 1 bis 50, vorteilhafterweise im Bereich von 4 bis 30 und noch vorteilhafterweise zwischen 5 und 10.

Das Blocksegment (B) besteht dabei vorteilhafterweise aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylensulfid und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylsulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligochinoxalin und/oder Oligoarylimid, ausgenommen bei diesem Oligoarylimid liegt eine direkt an einer aromatischen Aminkomponente eines aromatischen Imidbausteins gebundene Sulfonsäuregruppe vor und ausgenommen im Blocksegment (B) sind direkt an den Aromaten gebundene Sulfonsäuregruppen, die in der Membran unter Einsatzbedingungen desulfonieren, mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50, wobei die Oligomersegmente als Protonen-leitende Gruppen mindestens eine oder ein Gemisch an Gruppen pro Oligomereinheit der Art Sulfonsäure und/oder Phosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylsulfonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylphosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylcarbonsäure besitzen.

Eine weitere vorteilhafte Variante besteht darin, dass das Blocksegment (B) aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylensulfid

und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylsulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligoarylimid und/oder Oligochinoxalin mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50 besteht und die Protonen-leitenden Oligomersegmente aus basischen polymergebundenen Gruppen und niedermolekularen und/oder oligomeren Verbindungen mit Säureeinheiten der Art Sulfonsäure und/oder Phosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylsulfonsäure und/oder (Perfluor-)Alkylphosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylcarbonsäure bestehen, wobei die Säuregruppen enthaltenden Verbindung(en) über ionische Wechselwirkung an die basischen Gruppen gebunden sind.

Das Blocksegment (B) kann vorteilhafterweise auch aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylsulfid und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylsulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligoarylimid und/oder Oligochinoxalin mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50 besteht und diese Oligomersegmente mindestens aus einem Gemisch aus chemisch gekoppelten Oligomeren bestehen, welches Oligomere mit nur basischen oxydationsstabilen Gruppen der Art Triazin- und/oder tertiären Amino- und/oder quartären Ammoniumgruppen und Oligomere mit nur sauren Gruppen der Art Sulfonsäure und/oder Phosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylsulfonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylphosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylcarbonsäure enthält.

Vorteilhafterweise kann die Membran in der trennaktiven Schicht neben den Di- und/oder Multiblockcopolymeren weitere Polymere und/oder weitere Additive enthalten.

Im vorteilhaften Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Membran in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle wirkt das Blocksegment (A) in erster Linie zur

Verbesserung der mechanischen Stabilität und der Methanolrückhaltung. Das Blocksegment (B) ist selbst Protonen-leitend und hält das Methanol mit hoher Selektivität zurück.

Eine derartige Membran ist vorteilhafterweise aus einem Blocksegment (A) aus Oligoimid(en) und/oder Oligophenylensulfid(en) und/oder Oligosulfonamid(en) und/oder Oligoarylsulfon(en) und/oder Oligobenzimidazol(en) und aus einem Blocksegment (B) aus Oligophenylensulfid(en) und/oder Oligosulfonamid(en) und/oder Oligoarylsulfon(en) und/oder Oligobenzimidazol(en) und/oder Oligoimid(en) mit den Protonen-leitenden Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen aufgebaut, ausgenommen die Blocksegmente (A) und (B) weisen Imidstruktur auf und das Blocksegment (B) weist direkt an einen aromatischen Diaminbaustein der aromatischen Imidstruktur gebundene Sulfonsäuregruppe auf, und weist eine Struktur A-(B-A)_k mit k = 2 bis 10 auf.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer polymeren Brennstoffzellen-Membran, insbesondere einer Membran, wie sie erfindungsgemäß weiter oben beschrieben ist, werden Ausgangsstoffe eingesetzt, die zu Blocksegmenten (A) mit mindestens einem Elektronen-nichtleitenden und Protonen-nichtleitenden Oligomersegment führen und die zu Blocksegmenten (B) mit mindestens einem Protonen-leitenden und Elektronen-nichtleitenden Oligomersegment führen.

Mindestens einer der Ausgangsstoffe zur Herstellung des Blocksegmentes (A) und/oder (B) liegt als Lösung oder als Schmelze vor. Die oligomeren Blocksegmente (A) und (B) mit jeweils unterschiedlichen reaktiven Endgruppen, die für die Kopplung der Blocksegmente (A) mit den Blocksegmenten (B) notwendig sind, werden zunächst in getrennten Reaktionen hergestellt. Sowohl die Blocklänge als auch die Art der reaktiven Endgruppen werden durch die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe bestimmt. Bei der Umsetzung von difunktionellen Monomeren vom allgemeinen Typ CC mit DD zu den Blocksegmenten werden die Kettenlängen der Blocksegmente und die reaktiven funktionellen Endgruppen durch einen definierten Überschuss einer der Monomere vom Typ CC oder DD eingestellt, wie schematisch in Formel 1 dargestellt. Bei der Verwendung von Monomeren vom Typ CD wird zur Kontrolle der Kettenlänge und der reaktiven funktionellen Endgruppen ein

difunktionelles Monomer vom Typ CC und/oder DD in einem definierten Verhältnis zur Komponente CD zum Reaktionsansatz gegeben (siehe Formel 2).

Formel 1 n CC + (n+1) DD → (DD-CC)_n-DD (reaktive funktionelle Endgruppen D)

Formel 2 n CD + CC → (CD)_n-CC (reaktive funktionelle Endgruppen C)

Eine erfindungsgemäße Eigenschaft der Blocksegmente ist auch, dass die Funktionalitäten ihrer Endgruppen nur eine Kopplung der Blocksegmente (A) und (B) zulassen.

Die Blocksegmente (B) werden durch Umsetzung von Monomeren, die Sulfonsäure(n) und/oder Phosphonsäure(n) und/oder (Perfluor)-Alkylsulfonsäure(n) und/oder (Perfluor)-Alkylphosphonsäure(n) und/oder (Perfluor)-Alkylcarbonsäure(n) enthalten und/oder von Monomeren, die mindestens eine weitere Protonen-nichtleitende funktionelle Gruppe wie z. B. Hydroxygruppen enthalten, die nicht am Kettenaufbau beteiligt ist und die durch polymeranaloge Umsetzungen der Blocksegmente in eine Protonen-leitende Gruppe überführt werden kann.

Ein Kriterium zur Auswahl der einzusetzenden Monomere zur Herstellung eines Blocksegmentes (B) ist die Dichte der Protonen-leitenden Gruppen D_{PIG}, definiert durch:

$$D_{PIG} = \frac{\text{Anzahl der Protonen-leitenden Gruppen}}{\text{Gesamtanzahl der Monomereinheiten}} \times 100\%$$

Dabei sollte die Dichte D_{PIG} vorteilhafterweise durch Zugabe von Monomeren ohne Protonen-leitende Gruppen im Bereich von 20 % bis 200 % eingestellt werden. Vorteilhafterweise liegt die Gruppendichte zwischen 50 und 100%. Der Polymerisationsgrad der Protonen-leitenden Blocksegmente (B) liegt in Bereich von 1 bis 50, vorteilhafterweise im Bereich von 1 bis 30 und noch vorteilhafterweise zwischen 2 und 10.

Weiterhin können die oligomeren Blocksegmente (B) durch z. B. Sulfonierung, Phosphonierung, Umsetzung mit α-Halogen-(perfluor-)alkylsulfonsäuren, α-Halogen-

(perfluor-)alkylphosphonsäuren, α -Halogen-(perfluor-)alkylcarbonsäuren, (mit Halogen \neq Fluor) (Perfluor-)alkylsultonen wie z. B. γ -Propansulton, δ -Butansulton, oder 1,2,2-Trifluor-2-hydroxy-1-trifluormethylethansulton (Perfluor-)alkyllactonen aus den entsprechenden oligomeren Blocksegmenten vom Typ (A) erhalten werden. Diese Methode ist besonders vorteilhaft, wenn die Oligomersynthese in Schmelze aber auch in Lösung bei Temperaturen oberhalb von 200°C erfolgen muss.

Durch Zusammenführen der separaten Reaktionsansätze der oligomeren Blocksegmente (A) und (B), wobei die unterschiedlichen reaktiven funktionellen Endgruppen C und D vorzugsweise in einem äquimolaren Verhältnis vorliegen, werden vorteilhafterweise die Multiblockcopolymere der allgemeinen Form A-(B-A)_k erhalten, wobei k vorteilhafterweise Werte zwischen 2 und 10 annehmen kann. Durch diese Struktur kann die fertige Membran eine weitestgehend phasenseparierte Morphologie mit Blocksegment-(A)-reichen Phasen (A-Phase) und Blocksegment-(B)-reichen Phasen (B-Phase) und mit im wesentlichen durchgängiger Protonenleitfähigkeit erhalten. Derartige Protonen-nichtleitenden A-Phasen quellen nicht oder nur in einem geringen Umfang in Wasser bzw. Wasser/Methanolgemischen und geben im wesentlichen den Membranen die mechanische Stabilität. Weiterhin bilden sie eine Barriere für Wasser und beim Einsatz der Membranen in DMFC für Methanol zwischen dem Anoden- und Kathodenraum einer Brennstoffzelleneinheit.

Über quellfähigere B-Phasen der Membranmaterialien erfolgt die Protonenleitung zwischen der Anode und der Kathode. Die durch die Quellung bedingte geringere mechanische Stabilität wird durch die A-Phasen kompensiert. Neben der Protonenleitung bilden die B-Phasen im Betrieb in einer DMFC eine Barriere im Wesentlichen für Methanol zwischen Anoden- und Kathodenraum einer Brennstoffzelleneinheit.

Anschließend können bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe und/oder Vernetzungsmittel zugesetzt werden.

Die Quellfähigkeit der B-Phase kann während oder nach der Membranherstellung über den Zusatz von Vernetzungsmitteln gesteuert werden.

Nach der Bildung der erfindungsgemäßen Di- und/oder Multi-Block-Copolymere werden diese als trennaktive Schicht(en) allein oder auf und/oder zwischen und/oder in einem Träger als Membran ausgebildet, wobei die Membran morphologisch eine Struktur mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit aufweist.

Vorteilhafte Monomere für die Herstellung oligomere Blocksegmente (A) können sein:

1. Oligoarylimid aus

Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, Benzoltetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-(Hexafluorisopropyliden)-bis-phthsäureanhydrid, 4,4'-(Isopropyliden)-bis-phthsäureanhydrid, Biphenyl-3,3'-4,4'-tetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-Oxy-bis-phthsäureanhydrid, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid,
und

p-Phenyldiamin, m-Phenyldiamin, 4,4'-Diaminobiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,5-Diamino-naphthalin, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, 2,4-Diaminomesitylen, 3,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diamino-benzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diamino-stilben, 2,6-Diaminopyridin, 3,5-Diaminopyridin, 2,4-Diamino-4-hydroxybenzol, Piperazin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,6-Diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazin, 4,4'-Diamino-octafluor-biphenyl, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylendiphenylen-diisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat

2. Oligoarylsulfon aus

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-perfluorpropan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-keton, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon
und

Bis-(4-Chlorphenyl)-sulfon, Bis-(4-Fluorphenyl)-sulfon

3. Oligoaramid aus

Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-1,4-dicarbonsäure, Naphthalin-1,5-dicarbonsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, Aminobenzoesäure

und

p-Phenyldiamin, m-Phenyldiamin, 4,4'-Diaminobiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,5-Diaminonaphthalin, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,4-Diaminomesitylen, 3,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminostilben, 2,6-Diaminopyridin, 3,5 Diaminopyridin, Piperazin, 2,4-Diamino-pyrimidin, 4,6-Diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazin, 4,4'-Diamino-octafluor biphenyl

4. Oligoarylharnstoff aus

p-Phenyldiamin, m-Phenyldiamin, 4,4'-Diaminobiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,5-Diaminonaphthalin, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,4-Diaminomesitylen, 3,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminostilben, 2,6-Diaminopyridin, 3,5 Diaminopyridin, Piperazin, 2,4-Diamino-pyrimidin, 4,6-Diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazin, 4,4'-Diamino-octafluor biphenyl

und

2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Methylendiphenylenediisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat

5. Oligoarylsulfonamid aus

Benzol-1,3-disulfonsäure, Benzol-1,4-disulfonsäure, Naphthalin-1,5-disulfonsäure, Naphthalin-2,6-disulfonsäure

und

p-Phenyldiamin, m-Phenyldiamin, 4,4'-Diaminobiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenyl-ether, 3,3'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,5-Diamino-naphthalin, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,4-Diaminomesitylen, 3,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminostilben, 2,6-Diaminopyridin, 3,5-Diaminopyridin, Piperazin, 2,4-Diamino-pyrimidin, 4,6-Diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazin, 4,4'-Diamino-octafluor biphenyl

6. Oligobenzimidazol aus

Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-1,4-dicarbonsäure, Naphthalin-1,5-dicarbonsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure und

3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfid, 3,3',4,4'-Tetraamino-diphenylsulfon, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylenoxid, 1,2,5,6,-Tetraaminoanthrachinon, 2,3,6,7-Tetraaminophenazin

7. Oligobenzoxazol aus

Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-1,4-dicarbonsäure, Naphthalin-1,5-dicarbonsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure und

2,5-Diamino-1,4-benzoldiol (2,5-Diaminohydrochinon), 4,6-Diamino-1,3-benzoldiol (4,6-Diaminoresorcin)

8. Oligobenzothiazol aus

Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-1,4-dicarbonsäure, Naphthalin-1,5-dicarbonsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure

und

2,5-Diamino-1,4-benzoldithiol, 4,6-Diamino-1,3-benzoldithiol

9. Oligochinoxalin aus

Bisglyoxaldihydrate von: 1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 4,4'-Diacetyl biphenyl, 4,4'-Diacetyldiphenylether, 4,4'-Diacetyldiphenylsulfid, 4,4'-Diacetyldiphenylsulfon, 4,4'-Diacetyldiphenylmethan bzw. die entsprechenden Bis(phenyl- α -diketone)

und

3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfid, 3,3',4,4'-Tetraamino-diphenylsulfon, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylenoxid, 1,2,5,6,-Tetraaminoanthrachinon, 2,3,6,7-Tetraaminophenazin

Vorteilhafte Monomere, die nur zur Herstellung der oligomeren Blocksegmente (B) führen, zusätzlich zu den für die Herstellung der Blocksegmente (A) genannten, können sein:

1. Oligoarylimid aus

3,5-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diamino-phenylen-4-(butyloxy-4-sulfonsäure), 2,4-Diamino-phenylen-4-(propyloxy-3-sulfonsäure), 2,4-Diamino-phenylen-4-(perfluorisopropyloxy-2-sulfonsäure)

2. Oligoarylenether aus

3,5-Dihydroxybenzoësäure, 2,6-Dihydroxybenzoësäure, 2,5-Dihydroxy-1,4-benzol-disulfonsäure, 2,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure

3. Oligoaramid aus

5-Isophthalphosphonsäure, 5-Isophthalsulfonsäure, Terephthalsulfonsäure, p-Phenyldiaminsulfonsäure, m-Phenyldiaminsulfonsäure, 4,4'-Diaminobiphenyl-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 2,4-Diaminomesitylen-6-sulfonsäure, 3,5-Diaminobenzoësäure

4. Oligoarylharnstoff aus

p-Phenylendiaminsulfonsäure, m-Phenylendiaminsulfonsäure, 4,4'-Diaminobiphenyl-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 2,4-Diaminomesitylen-6-sulfonsäure, 3,5-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diamino-phenylen-4-(butyloxy-4-sulfosäure), 2,4-Diamino-phenylen-4-(propyloxy-3-sulfosäure), 2,4-Diamino-phenylen-4-(perfluorisopropyloxy-2-sulfosäure)

5. Oligoarylsulfonamid aus

p-Phenylendiaminsulfonsäure, m-Phenylendiaminsulfonsäure, 4,4'-Diaminobiphenyl-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 2,4-Diaminomesitylen-6-sulfonsäure, 3,5-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diamino-phenylen-4-(butyloxy-4-sulfosäure), 2,4-Diamino-phenylen-4-(propyloxy-3-sulfosäure), 2,4-Diamino-phenylen-4-(perfluorisopropyloxy-2-sulfosäure)

6. Oligobenzimidazol aus

5-Isophthalphosphonsäure, 5-Isophthalsulfonsäure, Terephthalsulfonsäure

7. Oligobenzoxazol aus

5-Isophthalphosphonsäure, 5-Isophthalsulfonsäure, Terephthalsulfonsäure

8. Oligobenzothiazol aus

5-Isophthalphosphonsäure, 5-Isophthalsulfonsäure, Terephthalsulfonsäure

Kombinationen der Monomere innerhalb eines Blocksegmentes (A) und/oder (B) sind möglich. Das Kriterium zur Auswahl der Monomere und ihrer Kombinationen sind die zur erreichenden Eigenschaften der Blocksegmente (A) und (B) gemäß Anspruch 1.

Für die Synthese der oligomeren Blocksegmente (A) und (B) werden die carbonsäure- und sulfonsäurehaltigen Monomere vorteilhafterweise als Säurechloride eingesetzt. Die carbonsäurehaltigen Monomere können aber auch als Methyl- oder Phenylester eingesetzt werden. Ferner ist es vorteilhaft, die Amino-, Thiol- und Hydroxygruppen, die an der Oligomerbildung beteiligt sind, zu silylieren. Hydroxygruppen aufweisende Monomere können in Form ihrer Acetate eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Monomeren zu den oligomeren Blocksegmenten (A) und (B) sowie die Herstellung der Di- und/oder Multi-Blockcopolymere erfolgt in Lösung oder in Schmelze, wobei mindestens eines der verwendeten Monomere in Lösung oder in Schmelze vorliegt.

Für die Reaktionen, die in Lösung durchgeführt werden, werden insbesondere polare aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylsulfoxid (DMSO), Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan oder N-Methylpyrrolidon (NMP) eingesetzt. Gegebenenfalls werden diesen Lösungsmitteln bis zu 5 Ma.-% niedermolekulare Salze, wie Lithiumchlorid oder Calciumchlorid zugesetzt, um die Löslichkeit der Oligomeren in den entsprechenden Lösungsmitteln zu erhöhen. Das Verhältnis Lösungsmittel/Monomere wird so gewählt, dass die Oligomer- und später die Di- und/oder Multi-Blockcopolymerkonzentration im Bereich zwischen 5 und 30 Ma.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 20 Ma.-%, liegt. Diese Lösungen werden nach einer Filtration durch eine Glasfritte und gegebenenfalls durch Zugabe weiterer Polymere und/oder anderer Additive zur Herstellung der Membranen eingesetzt. Die Di- und/oder Multi-Blockcopolymerkonzentration dieser Lösungen wird so eingestellt, dass die Lösungen eine für die Herstellung der Membranen vorteilhafte Viskosität aufweisen. Die Viskositätseinstellung kann auch durch partielles Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum oder durch Hinzufügen von Lösungsmittel erfolgen.

Möglichkeiten zur Herstellung von erfindungsgemäßen Membranen sind folgende:

1. Zur Herstellung selbsttragender trennaktiver Schichten, d. h. solche Membranen ohne zusätzliche Träger, werden Lösungen, die mindestens eines der erfindungsgemäßen Di- oder Multiblockcopolymere enthalten oder Lösungen, die mindestens ein oligomeres Blocksegment (A) und mindestens ein oligomeres Blocksegment (B) oder Lösungen, die mindestens ein oligomeres Blocksegment (A) und/oder mindestens ein oligomeres Blocksegment (B) und mindestens ein Di- oder Multiblockcopolymer enthalten, mit Hilfe einer Rakel zu einem Film mit einer Dicke von 100 – 500 µm auf eine inerte, glatte Unterlage z. B. aus Glas, PTFE oder Edelstahl verarbeitet. Vor und/oder während und/oder nach der Filmbildung findet die Kopplung der oligomeren Blocksegmente (A) und (B)

und/oder des oder der Di- oder Multiblockcopolymere zu Di- und/oder Multiblockcopolymeren statt. Das Lösungsmittel wird durch Energiezufuhr entweder zunächst partiell an Luft und anschließend vollständig im Vakuum oder gleich vollständig im Vakuum abgedampft. Die Temperaturen dafür liegen im Bereich von 50 – 150°C. Die so erhaltenen trockenen Membranen weisen Dicken von 50 bis 150 µm, vorzugsweise zwischen 60 und 100 µm auf, wobei die Dicke der Membranen von der Dicke des ausgezogenen Polymerfilms und der Polymerkonzentration abhängig ist. Die Membranen weisen eine phasenseparierte Morphologie mit im wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit auf.

2. Zur Herstellung von Membranen mit einer auf einem Träger aufgebrachten trennaktiven Schicht wird zunächst das Trägermaterial, das aus einem porösen oder textilen Material besteht, beispielsweise aus Polyphenylenoxid oder Polyphenylensulfid, auf eine inerte, glatte Unterlage z. B. aus Glas, PTFE oder Edelstahl aufgelegt oder fixiert. Zur Aufbringung der trennaktiven Schicht wird, wie unter 1. Beschrieben, verfahren. Die trennaktive Schicht auf dem Träger weist eine phasenseparierte Morphologie mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit auf.
3. Zur Herstellung von Membranen mit einer in einem Träger eingebrachten trennaktiven Schicht wird das Trägermaterial, das aus einem porösen oder textilen Material besteht, beispielsweise aus Polyphenylenoxid oder Polyphenylensulfid, mit einer das Di- und/oder Multiblockcopolymer enthaltenden Lösung imprägniert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels, wie unter 1. Beschrieben, wird die Membran erhalten. Die trennaktive Schicht, die sich in den Hohlräumen des Trägers befindet, weist eine phasenseparierte Morphologie mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit auf.
4. Zur Herstellung von Membranen mit einer trennaktiven Schicht zwischen zwei Trägermaterialien wird zunächst ein Polymerfilm auf ein Trägermaterial wie unter 2. beschrieben aufgebracht. Vor dem Abdampfen des Lösungsmittels wird ein zweites Trägermaterial auf diesen Polymerfilm appliziert. Die Fertigstellung dieser Membran durch Abdampfen des Lösungsmittels erfolgt, wie unter 1. beschrieben.

Die trennaktive Schicht zwischen den Trägern weist eine phasenseparierte Morphologie mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit auf.

5. Zur Herstellung von Membranen mit mehr als einer trennaktiven Schicht wird eine Membran, die nach einer der Möglichkeiten 1 bis 4 hergestellt wurde, mit einer weiteren Polymerlösung beschichtet, die das gleiche oder ein anderes Di- und/oder Multiblockcopolymer enthalten kann. Die Fertigstellung der Membran durch Abdampfen des Lösungsmittels erfolgt wie in 1. beschrieben. Die zusätzliche(n) trennaktive(n) Schicht(en) auf dem Träger weist eine phasenseparierte Morphologie mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit auf.

Im weiteren ist die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

Eine Nafion-Membran (DuPont) wird als Standardmembran für DMFC eingesetzt. In Methanol-Wasser-Lösungen (5 Masse-% Methanol) quillt diese Membran und es stellen sich die Membraneigenschaften ein. Mit einer Protonen-Leitfähigkeit von 0,2 S/cm bei 80°C wird eine ausreichende Leitfähigkeit erreicht. Die Barriereeigenschaften von Nafion-Membranen mit einer Methanoldurchlässigkeit von 30 % und mehr ist für eine Anwendung in DMFC nicht geeignet.

Beispiel 1

1 Herstellung der Oligomere

Blocksegment A1:

In 200 ml getrocknetem 1-Methyl-2-pyrrolidon [NMP] werden in Reinst-Stickstoff-Atmosphäre unter Rühren 0,1 mol Dibenzophenontetracarbonsäuredianhydrid mit 0,04 mol Toluylendiamin umgesetzt. Nach 1 Stunde Rühren bei 120°C werden 0,04 mol 4,4'-Diaminodiphenylether zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Danach werden langsam 0,2 mol Acetanhydrid bei 120°C zugetropft. Nach der Zugabe wird noch 1 Stunde gerührt und anschließend wird die Lösung unter Röhren auf 160°C erwärmt und die Essigsäure abdestilliert – Reaktionslösung A1 (Anhydrid-terminiert).

Blocksegment A2:

In 200 ml getrocknetem 1-Methyl-2-pyrrolidon [NMP] werden unter inerten Bedingungen (Reinst-Stickstoff-Atmosphäre) unter Rühren 0,08 mol Dibenzophenontetracarbonsäuredianhydrid mit 0,05 mol Toluylendiisocyanat und 0,05 mol Methylendiphenylen-diisocyanat umgesetzt und eine Stunde bei 140°C gerührt. Danach wird die Lösung langsam unter Rühren kurz auf 180°C erwärmt – Reaktionslösung A2 (Isocyanat-terminiert)

Blocksegment A3:

In 200 ml getrocknetem 1-Methyl-2-pyrrolidon [NMP], das 3 Ma.-% LiCl enthält, werden in Reinst-Stickstoff-Atmosphäre unter Rühren 0,1 mol Isophthalsäuredimethylester mit 0,04 mol Toluylendiamin umgesetzt. Nach 1 Stunde Rühren bei 120°C werden 0,04 mol 4,4'-Diaminodiphenylether zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird die Lösung unter Rühren 15 min auf 160°C erwärmt – Reaktionslösung A3 (Ester-terminiert).

Blocksegment A4:

In Schmelze werden in Reinst-Stickstoff-Atmosphäre unter Rühren 0,09 mol Bis-trimethylsilyl-bisphenol-A mit 0,1 mol 4,4'-difluordiphenylsulfon unter Zugabe von katalytischen Mengen CsF bei Temperaturen im Bereich von 250 und 300°C unter Eliminierung des Trimethylsilylfluorids umgesetzt. Nach 1 Stunde Rühren werden 0,02 mol an silyliertem 4-Hydroxybenzoësäureethylester zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Oligomer in 200 ml NMP gelöst – Reaktionslösung A4 (Ester-terminiert).

Blocksegment A5:

Unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre werden zu 200 ml getrocknetem NMP mit 0,08 mol Bis-trimethylsilyl-m-phenylen-diamin unter Rühren 0,1 mol Benzol-1,3-disulfonsäuredichlorid in NMP langsam zugetropft. Die Lösung wird 8 Stunden bei 100°C gerührt – Reaktionslösung A5 (Sulfonsäurechlorid-terminiert).

Blocksegment B1:

Unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre werden in 200 ml getrocknetem NMP, das 3 Ma.-% LiCl enthält, bei -18°C zu 0,1 mol Tris-trimethylsilyl-p-phenylen-diaminsulfonsäure

0,08 mol Isophthalsäuredichlorid zugegeben und eine Stunde bei -18°C sowie 8 Stunden bei 100°C unter Rühren umgesetzt. – Reaktionslösung B1 (Amin-terminiert).

Blocksegment B2:

Unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre werden zu 200 ml getrocknetem NMP, das 3 Ma.-% LiCl enthält, mit 0,1 mol Tris-trimethylsilyl-p-phenylenaminsulfonsäure unter Rühren 0,08 mol Toluylendiisocyanat in NMP langsam zugetropft. Nach Zugabe katalytischer Mengen an Dibutylzinnoxid wird die Lösung 8 Stunden bei 50°C gerührt – Reaktionslösung B2 (Amin-terminiert).

Blocksegment B3:

Unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre werden zu 200 ml getrocknetem NMP mit 0,1 mol Tris-trimethylsilyl-p-phenylenaminsulfonsäure unter Rühren 0,08 mol Benzol-1,3-disulfonsäuredichlorid in NMP langsam zugetropft. Die Lösung wird 8 Stunden bei 100°C gerührt – Reaktionslösung B3 (Amin-terminiert).

2 Herstellung der Membranen

Blockcopolymer-Membran 1:

Zur Reaktionslösung A1 wird langsam die Reaktionslösung B1 unter Rühren zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren bei 120°C werden 0,05 mol Acetanhydrid zugetropft und 1 Stunde weitergerührt. Unter Vakuum und Rühren wird die Lösung aufkonzentriert und zu einer Membran ausgezogen und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 1/20 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 2:

Zur Reaktionslösung A2 wird langsam die Reaktionslösung B1 unter Rühren zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren bei 120°C wird unter Vakuum und Rühren die Lösung aufkonzentriert und auf einem Polyphenylensulfid-Trägervlies aufgebracht und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 7/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 3:

Zur Reaktionslösung A3 wird langsam die Reaktionslösung B1 unter Röhren zugetropft. Nach 1 Stunde Röhren bei 130°C wird unter Vakuum und Röhren die Lösung aufkonzentriert und zu einer Membran ausgezogen und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 2/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 4:

Zur Reaktionslösung A1 wird langsam die Reaktionslösung B2 unter Röhren zugetropft. Nach 8 Stunde Röhren bei 130°C wird unter Vakuum und Röhren die Lösung so aufkonzentriert, dass die Lösung benetzend in ein feines Glasfasergewebe eingebracht und unter Vakuum langsam getrocknet wird. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 3/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 5:

Zur Reaktionslösung A4 wird langsam die Reaktionslösung B3 unter Röhren zugetropft. Nach 8 Stunden Röhren bei 130°C wird unter Vakuum und Röhren die Lösung aufkonzentriert und zu einer Membran ausgezogen und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 1/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 6:

Zur Reaktionslösung A5 wird zur Reaktionslösung B3 unter Röhren zugegeben. Nach 8 Stunden Röhren bei 130°C wird die Lösung abgekühlt und es werden 0,01 mol Diandiglycidether als Vernetzungsmittel zugesetzt. Die Lösung wird sofort zur Membran ausgezogen, unter Vakuum getrocknet und 5 Stunden bei 100°C getempert. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 2/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 7:

Zur Reaktionslösung A5 wird zur Reaktionslösung B3 unter Röhren zugegeben. Nach 8 Stunden Röhren bei 130°C wird die Lösung abgekühlt und es werden 0,01 mol 4,4'-Difluordiphenylsulfon als Vernetzungsmittel zugesetzt. Die Lösung wird zur Membran ausgezogen, unter Vakuum getrocknet und 8 Stunden bei 120°C getempert. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 5/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 8:

Zu 50 ml Reaktionslösung A2 und 50 ml Reaktionslösung A4 werden langsam 100 ml der Reaktionslösung B3 unter Röhren zugetropft. Nach 8 Stunden Röhren bei 130°C wird unter Vakuum und Röhren die Lösung aufkonzentriert und zu einer Membran ausgezogen und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 1/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 9:

Zu 100 ml Reaktionslösung A1 werden langsam 50 ml der Reaktionslösung B1 und 50 ml der Reaktionslösung B3 unter Röhren zugetropft. Nach 8 Stunden Röhren bei 130°C wird unter Vakuum und Röhren die Lösung aufkonzentriert und zu einer Membran ausgezogen und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 4/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 10:

Zu 100 ml Reaktionslösung A1 werden langsam 45 ml der Reaktionslösung B1 und 45 ml der Reaktionslösung B3 unter Röhren zugetropft. Nach 8 Stunden Röhren bei 130°C wird unter Vakuum und Röhren die Lösung aufkonzentriert und zu einer Membran ausgezogen und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 9/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Blockcopolymer-Membran 11:

Zu 90 ml Reaktionslösung A1 werden langsam 50 ml der Reaktionslösung B2 und 50 ml der Reaktionslösung B3 unter Rühren zugetropft. Nach 8 Stunden Rühren bei 130°C wird unter Vakuum und Rühren die Lösung aufkonzentriert und zu einer Membran ausgezogen und unter Vakuum langsam getrocknet. Es wird eine gut handhabbare, mechanisch stabile Membran erhalten.

Methanol-Rückhaltevermögen: 7/100 der Nafion-Vergleichsmembran

Patentansprüche

1. Polymere Brennstoffzellen-Membran, die aus mindestens einer trennaktiven Schicht oder mindestens einem Träger und mindestens einer trennaktiven Schicht besteht, wobei die trennaktive(n) Schicht(en) auf und/oder zwischen und/oder in dem Träger appliziert ist/sind, und wobei die trennaktive(n) Schicht(en) mindestens aus Di- und/oder Multiblockcopolymeren mit den allgemeinen Segmentstrukturen A-(B-A)_k und /oder B-(A-B)_l und/oder (A-B)_m mit $k \geq 1$ und $l \geq 1$ und $m \geq 1$ besteht, in dem das Blocksegment (A) aus mindestens einem Elektronen-nichtleitenden und Protonen-nichtleitenden Oligomersegment besteht, und das Blocksegment (B) aus mindestens einem Protonen-leitenden und Elektronen-nichtleitenden Oligomersegment besteht und die Membran morphologisch eine Struktur mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit aufweist und ausgenommen die Blocksegmente (A) und (B) weisen Imidstruktur auf und das Blocksegment (B) weist direkt an einen aromatischen Diaminbaustein der aromatischen Imidstruktur gebundene Sulfonsäuregruppen auf und ausgenommen im Blocksegment (B) sind direkt an den Aromaten gebundene Sulfonsäuregruppen, die in der Membran unter Einsatzbedingungen desulfonieren.
2. Membran nach Anspruch 1, bei der das Blocksegment (A) aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylimid und/oder Oligoarylsulfid und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylsulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligochinoxalin mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50 besteht.
3. Membran nach Anspruch 1, bei der das Blocksegment (B) aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylsulfid und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylsulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol

und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligochinoxalin und/oder Oligoarylimid, mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50 besteht, wobei die Oligomersegmente als Protonen-leitende Gruppen mindestens eine oder ein Gemisch an Gruppen pro Oligomereinheit der Art Sulfonsäure und/oder Phosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylsulfonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylphosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylcarbonsäure besitzen.

4. Membran nach Anspruch 1, bei der das Blocksegment (B) aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylensulfid und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylensulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligoarylimid und/oder Oligochinoxalin mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50 besteht und die Protonen-leitenden Oligomersegmente aus basischen polymergebundenen Gruppen und niedermolekularen und/oder oligomeren Verbindungen mit Säureeinheiten der Art Sulfonsäure und/oder Phosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylsulfonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylphosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylcarbonsäure bestehen, wobei die Säuregruppen enthaltenden Verbindung(en) über ionische Wechselwirkung an die basischen Gruppen gebunden sind.

5. Membran nach Anspruch 1, bei der das Blocksegment (B) aus mindestens einem Oligomersegment der Verbindungsklassen Oligoarylensulfid und/oder Oligoarylsulfon und/oder Oligoarylethersulfon und/oder Oligoarylenether und/oder Oligoaryletherketon und/oder Oligoarylenetheretherketon und/oder Oligoaramid und/oder Oligoarylharnstoff und/oder Oligoarylenoxadiazol und/oder Oligoarylensulfonamid und/oder Oligobenzimidazol und/oder Oligobenzoxazol und/oder Oligobenzthiazol und/oder Oligoarylimid und/oder Oligochinoxalin mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50 besteht und diese Oligomersegmente mindestens aus einem Gemisch aus chemisch gekoppelten Oligomeren bestehen, welches Oligomere mit nur basischen oxydationsstabilen Gruppen der Art Triazin- und/oder tertiären Amino- und/oder quartären Ammoniumgruppen und Oligomere mit nur sauren Gruppen der Art Sulfonsäure und/oder Phosphonsäure und/oder

(Perfluor)-Alkylsulfonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylphosphonsäure und/oder (Perfluor)-Alkylcarbonsäure enthält.

6. Membran nach Anspruch 1, dass in der trennaktiven Schicht neben den Di- und/oder Multiblockcopolymeren weitere Polymere und/oder weitere Additive enthalten sind.
7. Membran nach Anspruch 1, bei der die trennaktive Schicht in, im Wesentlichen nicht vermischt Protonen-leitende und nicht leitende Polymerbereiche strukturiert ist.
8. Membran nach Anspruch 1, bei der die Di- und/oder Multiblockcopolymere linear oder verzweigt ausgebildet sind.
9. Membran nach Anspruch 1, bei der der Träger aus einem porösen oder textilen Material besteht.
10. Membran nach Anspruch 1, bei der das Blocksegment (A) aus gleichen oder verschiedenen Oligomereinheiten besteht.
11. Membran nach Anspruch 1, bei der das Blocksegment (B) aus gleichen oder verschiedenen Oligomereinheiten besteht.
12. Membran nach Anspruch 1, bei der die Länge der Blocksegmente (B) entsprechend einer optimalen Protonenleitfähigkeit ausgewählt ist.
13. Membran nach Anspruch 1, bei der das Blocksegment (A) aus Oligoimid(en) und/oder Oligophenylensulfid(en) und/oder Oligosulfonamid(en) und/oder Oligoarylsulfon(en) und/oder Oligobenzimidazol(en) und das Blocksegment' (B) aus Oligoimid(en) und/oder Oligophenylensulfid(en) und/oder Oligosulfonamid(en) und/oder Oligophenylensulfon(en) und/oder Oligophenylethersulfon(en) und/oder Oligobenzimidazol(en) und/oder Oligochinoxalin(en) mit den Protonen-leitenden Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen besteht und die Struktur A-(B-A)_k mit k = 2 bis 10 aufweist.

14. Verfahren zur Herstellung einer polymeren Brennstoffzellen-Membran, bei dem zur Herstellung der Blocksegmente (A) aus mindestens einem Elektronen-nichtleitenden und Protonen-nichtleitenden Oligomersegment und bei dem zur Herstellung der Blocksegmente (B) aus mindestens einem Protonen-leitenden und Elektronen-nichtleitenden Oligomersegment die Ausgangsstoffe zur Reaktion gebracht werden, wobei mindestens einer der Ausgangsstoffe in Lösung oder als Schmelze vorliegt und wobei die Blocksegmente getrennt hergestellt werden, wobei die Funktionalitäten der Endgruppen nur eine Kopplung von (A) mit (B) ermöglichen und anschließend die Di- und/oder Multiblockcopolymere der allgemeinen Segmentstrukturen A-(B-A)_k und /oder B-(A-B)_l und/oder (A-B)_m mit $k \geq 1$ und $l \geq 1$ und $m \geq 1$ durch reaktive Umsetzung hergestellt werden, wobei anschließend bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe und/oder Vernetzungsmittel zugesetzt werden können und die Di- und/oder Multiblockcopolymere als trennaktive Schicht(en) allein oder auf und/oder zwischen und/oder in einem Träger als Membran ausgebildet werden, wobei die Membran morphologisch eine Struktur mit im Wesentlichen durchgehender Protonenleitfähigkeit aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem über die Wahl der Ausgangsstoffe die Art, Menge und Funktionalität der Blocksegmente und ihrer Endgruppen und Segmentstrukturen ausgewählt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem nach der Mischung der Blocksegmente die reaktive Umsetzung zu Di- und/oder Multiblockcopolymeren auf und/oder zwischen und/oder in dem/den Trägermaterial/ien durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem nach der Mischung der Blocksegmente die reaktive Umsetzung zu Di- und/oder Multiblockcopolymeren während und/oder nach der Membranherstellung erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem während und/oder nach der Membranherstellung eine Vernetzung mittels energiereicher Strahlen und/oder chemischer Agenzien erfolgt.